

Rec'd PTO

06 APR 2003

10/530475

PCT/JP 03/13019

10.10.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 1 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 9 7 3 8 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 9 7 3 8 5 ]

出 願 人                      関 西 ペ イ ン ト 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

REC'D 27 NOV 2003

WIPO

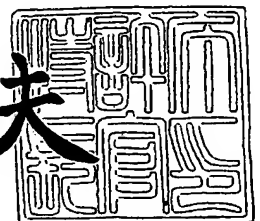
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 3 7 0 :

【書類名】 特許願

【整理番号】 10913

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01G 23/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 瓦家 正英

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 林 巖

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 世羅 勝也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体膜の形成方法、及び光電極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体微粒子分散液を基材表面にスプレー塗装し半導体膜を形成する方法であって、スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径が  $20\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする半導体膜の形成方法。

【請求項 2】 半導体微粒子分散液が、メタノール溶媒及び／又はエタノール溶媒中にチタン微粒子を分散した分散液であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体膜の形成方法。

【請求項 3】 基材が、プラスチックフィルムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の半導体膜の形成方法。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 に記載の半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を光活性、抗菌、親水、耐汚染、防曇、ガス分解性、脱臭、水処理又はエネルギー変換として用いることを特徴とする半導体膜。

【請求項 5】 透明高分子フィルム層、透明電極層、及び請求項 1、2 又は 3 に記載の半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を含む積層体であることを特徴とする光電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光活性、抗菌性、親水性、耐汚染性、防曇性、ガス分解性、脱臭性、水処理性、エネルギー変換性等の性質に優れた半導体膜を提供する形成方法及びそれを使用した光電極に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来から酸化チタンなどの半導体微粒子は、光活性、抗菌性、親水性、耐汚染性、防曇性、ガス分解性、脱臭性、水処理性、エネルギー変換性の用途に有用なものである。特に、太陽電池、光電変換材料などは、地球環境に悪影響を与えないで動力、熱などのエネルギーを得る手段として注目されている。

【0003】

上記した酸化チタンなどの半導体微粒子を使用して半導体膜を形成する方法としては、例えば、酸化チタンをポリエチレングリコールなどの溶媒に分散し酸化チタン分散液を製造し、ガラス、金属、セラミックスなどの基材にスプレーコーティング、ディップコーティング等の塗装方法により被膜を形成し、次いで200～800℃の温度で焼結して被膜を形成する方法が、特開平10—212120号公報などに記載されている。

#### 【0004】

また、酸化チタン前駆体原料溶液を高温保持された基板に間歇噴霧して酸化チタン前駆体を酸化チタンに熱分解してガラス等の基板に多孔質酸化チタン膜を作成する方法が、特開平14—145615号公報に記載されている。

#### 【0005】

これらの公報に記載の方法は、酸化チタン溶液を200℃以上の温度で焼結することにより多孔質の酸化チタン膜を形成する方法であるが、基材が200℃未満の温度で変形、変質を起こす熱可塑性プラスチックなどの基材（シート材、フィルム材、成型品など）には適用できないといった問題点がある。

#### 【0006】

また、金属酸化物微粒子を高分子材料中に分散させてなる材料をプラスチック基材にディッピング塗装やスプレー塗装し、200℃以下の温度で焼結する方法が、特開平11—204152号公報に記載されている。

#### 【0007】

該公報に記載のものは、焼結温度が比較的低温であることから熱可塑性プラスチック基材の用途に開発されたものである。しかしながら、該公報で使用される金属酸化物微粒子はチタンアルコキシドなどの金属アルコキシドコロイド分散ゾルであり、このようなものをプラスチックシートにスプレー塗装しても酸化チタン膜の付着性は優れるものの、ラフネスファクター（多孔質化）が小さく、光変換効率が悪いものしか得られない。

#### 【0008】

本発明は、従来からの問題点である、特にプラスチック基材に対する付着性し優れしかも光変換効率に優れた半導体膜の形成方法及びその半導体膜を使用し

た光電極を提供することを目的とする。

【0009】

【特許文献1】

特開平14-145615号公報

【特許文献2】

特開平11-204152号公報

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記した問題点を解消するために、半導体膜を形成する際に、スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径を $20\mu\text{m}$ 以下とすることにより、上記した問題点を全て解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本願は、

- 1、半導体微粒子分散液を基材表面にスプレー塗装し半導体膜を形成する方法であって、スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする半導体膜の形成方法、
- 2、 半導体微粒子分散液が、メタノール溶媒及び／又はエタノール溶媒中にチタン微粒子を分散した分散液であることを特徴とする上記1に記載の半導体膜の形成方法、
- 3、 基材が、プラスチックフィルムであることを特徴とする上記1又は2に記載の半導体膜の形成方法、
- 4、 上記1、2又は3に記載の半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を光活性、抗菌、親水、耐汚染、防曇、ガス分解性、脱臭、水処理又はエネルギー変換として用いることを特徴とする半導体膜、
- 5、 透明高分子フィルム層、透明電極層、及び上記1、2又は3に記載の半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を含む積層体であることを特徴とする光電極に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】 本発明について以下に詳細に説明する。

【0013】

本発明方法で使用する半導体微粒子分散液は、半導体微粒子を溶媒に分散したものである。

【0014】

該半導体微粒子としては、従来から公知の半導体微粒子が特に制限なしに使用できる。具体的には、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化カドミニウム、酸化インジウム、酸化鉛、酸化ポリブデン、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化銅、酸化水銀、酸化銀、酸化マンガン、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ストロンチウム、酸化ガリウム、酸化けい素、酸化クロムなどの如き金属酸化物類、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ のようなペロブスカイト類、硫化カドミウム、硫化亜鉛、硫化インジウム、硫化鉛、硫化モリブデン、硫化タングステン、硫化アンチモン、硫化ビスマス、硫化カドミニウム亜鉛、硫化銅などの如き金属硫化物類、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{WSe}_2$ 、 $\text{HgS}$ 、 $\text{PbSe}$ 、 $\text{CdTe}$ の金属カルコゲナイド類、その他 $\text{GaAs}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Cd}_2\text{P}_3$ 、 $\text{Zn}_2\text{P}_3$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{HgI}_2$ 、 $\text{BiI}_3$ が挙げられる。また、前記半導体から選ばれる少なくとも一種以上を含む複合体も使用することができる。

【0015】

これらに中でも特に安価で性能に優れたアナターゼ型酸化チタン微粒子が好ましい。酸化チタンの商品名としては、例えば、AMT-600（テイカ株式会社製、商品名、アナターゼ型、平均粒子径30nm）、AMT-100（テイカ株式会社製、商品名、アナターゼ型、1次平均粒子径6nm）、ST-01（石原テクノ製、商品名、アナターゼ型、1次平均粒子径7nm）、ST-21（石原テクノ製、商品名、アナターゼ型、1次平均粒子径20nm）、P-25（日本エアロジル株式会社製、商品名、ルチル・アナターズ型結晶、1次平均粒径約30nm）などが挙げられる。

【0016】

半導体微粒子の1次平均粒子径としては、例えば、1nm～1000nm、1

5 nm～100 nmの範囲である。色素増感太陽電池（グレッツェルセル）の場合、半導体微粒子の粒子径が10 nmより小さいと、半導体層の空孔径が小さくなり、電解質溶液中の酸化還元物質の移動および増感色素の吸着が困難になって、光変換後の電流値が低くなるので好ましくない。また、半導体微粒子の1次平均粒子径が1000 nmより大きくなると、半導体層の表面積が大きくないため、十分な増感色素の担持量を得ることができないので、光変換後の電流値が高くないため好ましくない。半導体微粒子は通常2次凝集しているので分散機を使用して1次平均粒子径もしくは1次平均粒子径近くまで分散することが好ましい。分散機を使用して分散した後の平均粒子径は100 nm以下が好ましい。

#### 【0017】

溶媒としては、メタノール、エタノールが使用される。また、これらの溶媒以外に併用して、従来から公知の有機溶媒、例えば、水；キシレン、トルエンなどの芳香族系；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ポリアルキレングリコールなどのアルコール系；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレングリコール誘導体（ポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテルなど）などのエーテル系；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系などが使用できる。

#### 【0018】

また、上記した以外に従来から必要に応じて公知の錯化剤（アセチルアセトンなど）、分散樹脂などを配合することができる。

#### 【0019】

本発明方法で使用する基材は、特に制限されずに従来から公知のものを使用することができ、具体的には、例えば、プラスチック、ガラス、金属、コンクリート、塗膜などが挙げられるが、本発明においては、特にプラスチックが好ましい。該プラスチックとしては、ポリエチレンテレフタレート、シリコン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂などが好ましく、更に実用性の点からポリエチレンテレフ

タレットを使用することが好ましい。

#### 【0020】

本発明の半導体微粒子分散液は、スプレー塗装される分散液の固形分が1～40重量%、特に5～30重量%の範囲が好ましい。固形分が1重量%未満になると必要とする塗装膜厚を確保することが困難となり、その結果として光変換効率に優れた半導体膜が得られない。また、本発明の特徴であるスプレー塗装によってコントロールされる、塗着時の適正分散液固形分（90%以上）が得られにくく、結果として付着性良好で多孔質の半導体薄膜が確保できない。

一方、40重量%を越えるとスプレー塗装機から吐出される半導体微粒子分散液の平均粒子径が大きくなり、その結果として光変換効率に優れた半導体膜がえられない。また、固形分が大きいとスプレーによって飛散した分散液中の半導体微粒子の運動量が制限され、本発明の特徴である、分散液の飛散初期と塗着時の急激な半導体微粒子の運動エネルギー減少によって得られる半導体微粒子結合エネルギーが小さくなり、付着性および強靱性が良好な半導体薄膜が確保できない。

#### 【0021】

スプレー塗装される分散液の粘度は0.001～1Pa・sec、特に0.001～0.1Pa・secの範囲が好ましい。粘度が0.001Pa・sec未満になると、スプレーによる分散液に与えるエネルギーが小さくなり、半導体微粒子に与える初期エネルギーが劣り、良好な付着力を有した半導体薄膜が得られない。一方、1Pa・secを超えると、本発明の特徴である、分散液の微粒化が困難になり、付着性が良好な半導体薄膜が得られない。

#### 【0022】

本発明方法で使用されるスプレー塗装の種類としては、例えば、従来から公知のスプレー塗装機、例えば、静電スプレー塗装機、非静電スプレー塗装機、回転スプレー塗装機、磁場スプレー、超音波微粒化塗布器などが挙げられる。上記した塗装機の中でも特に静電スプレー、超音波微粒化塗布器が好ましい。使用するノズルとしては分散液微粒子径の分布がシャープな二流体スプレーノズルが好ましい。

#### 【0023】



また、上記した塗装機で使用する塗装機の塗装条件、例えば、ノズル種類、霧化エア圧、パターン幅、吐出量、吐出圧、塗装スピード、ステージ数（塗り重ね回数）、ノズルと基材との距離等は夫々使用する塗装機により最適条件が異なるので使用する塗装機により適宜塗装条件を選択して塗装すればよい。上記した最適条件はスプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径が  $20\mu\text{m}$  以下、特に  $1\sim 20\mu\text{m}$ 、更に  $1\sim 15\mu\text{m}$  の範囲である。平均粒子径が  $20\mu\text{m}$  を超えるとスプレーノズルがつまり易くなったり、基材表面に塗着した分散液粒子同士が凝集して固まりとなり、ラフネスファクターが小さくなり、その結果として基材に対する付着性や光変換効率に優れた半導体膜が得られない。また、平均粒子径が大きいと、溶剤の揮発速度が遅くなり、塗着時の固形分の低下、さらに、本発明の特徴である分散液中の半導体微粒子の運動エネルギーの失活時間が長くなり、十分な結合エネルギーが得られない、といった欠点がある。

#### 【0024】

上記した塗装条件の一例を挙げると、霧化エア圧： $0.5\sim 5.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、好ましくは  $1.0\sim 3.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、吐出量： $1\sim 500\text{g}/\text{min}$ 、好ましくは  $10\sim 100\text{g}/\text{min}$ 、ガン距離： $5\sim 100\text{cm}$ 、好ましくは、 $10\sim 50\text{cm}$ 、ガンスピード： $1\sim 200\text{m}/\text{min}$ 、好ましくは  $10\sim 100\text{m}/\text{min}$ 、重ねピッチ： $5\sim 100\text{mm}$ 、好ましくは  $10\sim 30\text{mm}$ 、ステージ数： $1\sim 100$  回、好ましくは  $1\sim 10$  回である。

#### 【0025】

本明細書において、スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径は、2600型パーテクルサイザー（マルバーン社製）を使用して測定した値である。塗装ガンの横方向から飛散部分の中心部分に合わせ、ノズル先からの距離は、実際塗装時の基板までの距離と同じにして測定した。

#### 【0026】

半導体微粒子分散液を基材に塗装させた後、加熱もしくは常温乾燥により半導体膜を形成させる。加熱の条件は基板の種類に応じて適宜設定することができる。具体的には、例えば、ガラス板の場合には、 $300^\circ\text{C}$  以上の温度で焼付けることが可能であり、またプラスチック（ポリエチレンテレフタレート）を使用し

た場合には200℃以下、好ましくは150～180℃の温度で焼付けることができる。

#### 【0027】

本発明方法において、半導体膜の膜厚は、夫々の目的に応じて適宜選択して決めればよいが、通常、1～100 $\mu$ m、特に2～50 $\mu$ mが好ましい。

#### 【0028】

本発明によって得られた半導体膜の中には、光照射によって活性になる物が多いのでこの性質を利用した従来から公知の用途に使用することが出来る。該用途としては、例えば、光活、抗菌、親水、耐汚染、防曇、ガス分解性、脱臭、水処理又はエネルギー変換として用いることができる。

#### 【0029】

本発明の半導体膜の一応用例として、色素増感型太陽電池で使用する光電極について、以下に説明する。

#### 【0030】

色素増感型太陽電池は、ガラス板やプラスチックシートなどの透明基板の片面に透明導電層が積層（電極）された透明電極層及び半導体層が被着された光電極と、この電極の半導体層と対面する対電極との間に配置された電解質層を有するものが一般的である。

#### 【0031】

また、該半導体層は、通常、半導体微粒子により形成され、その形成層は細孔を有し、そしてその粒子表面又はその細孔内に光増感色素が担持されたものが使用されている。

#### 【0032】

上記した透明電極層は、上記したガラス板やプラスチックシートなどの透明基板上に、金、銀、アルミニウム、インジウム、酸化インジウムスズ（ITO膜）、酸化スズの何れかを蒸着することによって形成される。

#### 【0033】

また、半導体層は、本発明の半導体膜を使用することができる。半導体層の膜厚は、1～100 $\mu$ m、特に2～50 $\mu$ mが好ましい。

## 【0034】

光増感色素としては、種々の可視光領域および／または赤外光領域に吸収を持つ従来から公知のものを適宜選択して用いることができる。

## 【0035】

光増感色素の具体例としては、例えば、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントゲン系色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフトロシアニン系色素である。その中でも、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素のような金属錯体色素は、高い量子収率を有し、光に対する耐久性がよいため、光電変換材料には適している。

## 【0036】

該金属錯体色素としては、銅、ニッケル、鉄、コバルト、バナジウム、スズ、けい素、チタン、ゲルマニウム、コバルト、亜鉛、ルテニウム、マグネシウム、アルミニウム、鉛、マンガン、インジウム、モリブデン、ジルコニウム、アンチモン、タングステン、白金、ビスマス、セレン、銀、カドミウム、白金などの金属が用いられる。この中でも、銅、チタン、亜鉛、アルミニウム、鉄、バナジウム、けい素等の金属錯体色素は高い量子効率を有する。

## 【0037】

半導体微粒子への光増感色素の担持量としては、 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 、特に  $0.1 \sim 9.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$  が好ましい。光増感色素の担持量が  $10^{-8} \text{ mol/cm}^2$  未満の場合、光電変換効率向上効果が不十分となる。一方、光増感色素の担持量が  $10^{-6} \text{ mol/cm}^2$  を超える場合、光電変換効率向上効果が飽和し、不経済となるだけである。

## 【0038】

上記した電解質層で使用される電解質としては、酸化体と還元体からなる一対の酸化還元系構成物質が溶媒中に含まれていれば、特に限定されないが、酸化体と還元体が同一電荷を持つ酸化還元系構成物質が好ましい。酸化還元系構成物質とは、酸化還元反応において、可逆的に酸化体及び還元体の形で存在する一対の

物質である。このような酸化還元系構成物質自体は当業者に公知である。該酸化還元系構成物質は、例えば、塩素化合物－塩素、ヨウ素化合物－ヨウ素、臭素化合物－臭素、タリウムイオン(III)－タリウムイオン(I)、水銀イオン(II)－水銀イオン(I)、ルテニウムイオン(III)－ルテニウムイオン(II)、銅イオン(II)－銅イオン(I)、鉄イオン(III)－鉄イオン(II)、バナジウムイオン(III)－バナジウムイオン(II)、マンガン酸イオン－過マンガン酸イオン、フェリシアン化物－フェロシアン化物、キノン－ヒドロキノン、フマル酸－コハク酸などが挙げられる。言うまでもなく、その他の酸化還元系構成物質も使用できる。中でも、ヨウ素化合物－ヨウ素が好ましく、ヨウ素化合物としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨージド、ピリジニウムヨージド等のヨウ化4級アンモニウム塩化合物、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム等のヨウ化ジイミダゾリウム化合物が特に好ましい。

#### 【0039】

電解質を溶解するために使用される溶媒は、酸化還元系構成物質を溶解しイオン伝導性に優れた化合物が好ましい。溶媒としては水性溶媒及び有機溶媒の何れも使用できるが、酸化還元系構成物質をより安定するため、有機溶媒が好ましい。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ガンマーブチロラクトン等のエステル化合物、ジエチルエーテル、1, 2－ジメトキシエタン、1, 3－ジオキソシラン、テトラヒドロフラン、2－メチル－テトラヒドラフラン等のエーテル化合物、3－メチル－2－オキサゾジリノン、2－メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物、スルフォラン、ジジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド等の非プロトン性極性化合物などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いることもできるし、また、2種類以上を混合して併用することもできる。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3－メチル－2－オキサゾジリノン、2－メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物が特に

好ましい。

【0040】

電解質層としては、液体、固体、もしくはゲル状電解質のいずれも使用することができる。

【0041】

【発明の効果】 本発明によると、半導体微粒子分散液をスプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下でスプレー塗装することにより、次の如く顕著な効果を発揮するものである。

【0042】

1、基材に塗着した際に半導体微粒子またはそれらの小さな凝集体として半導体膜が形成されるので基材に対する付着性が優れた多孔質膜が形成できる。

【0043】

2、半導体微粒子分散液で使用される溶媒として、特にエタノールを使用することにより半導体微粒子とエタノールとの親和性が優れ分散液が安定している、このためにスプレー塗装時に分散液に大きなせん断応力が掛かってもノズル先端で凝集しノズルがつまる恐れがない。

【0044】

3、スプレー塗装時にエタノールの一部が揮発し飛散中の半導体微粒子が安定化する。

【0045】

4、塗着した半導体微粒子分散液の粒子は親和性の高いエタノールによりネッキングし易くなり、プラスチックフィルムのような柔軟な基材に塗装した場合でも折り曲げても剥離することはない。

【0046】

5、従来、ガラス板などの基材に半導体分散液を塗布し $200^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で焼結して多孔質の半導体膜を形成していたが、本発明においては、低温で多孔質の半導体膜が形成できるのでプラスチックフィルムなどの基材に適用することができる。

【0047】

【実施例】 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、実施例に限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

#### 【0048】

##### 酸化チタン微粒子ゾル製造例

P-25（日本エアロジル株式会社製、商品名、ルチル・アナターズ型結晶、平均粒径30 nm）30部、エタノール120部をガラスビーズを使用しペイントシェイカーで6時間分散させ、酸化チタンゾルとした。

#### 【0049】

##### 実施例1

ポリエチレンテレフタレートシート（PET）に上記酸化チタン微粒子ゾルを表1に記載の条件でスプレー塗装した。スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径を表1に示す。

次いで、150℃で30分加熱乾燥して8 μmの酸化チタン膜を得た。

#### 【0050】

得られた酸化チタン膜の付着性、膜引っ掻き強度を表2に示す。

#### 【0051】

表1の条件で導電性PET（ITO）に塗布し、150℃で30分焼成して8 μmの酸化チタン多孔質膜を得た。この多孔膜をRu増感色素（（Ru（2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate（TBA））<sub>2</sub>（NCS））が5×10<sup>-4</sup> M/Lの割合で含まれたエタノール溶液に室温で一晩浸漬させた。このRu増感色素吸着酸化チタン多孔質膜に上記の導電性PETに白金をスパッタしたPETを対極として重ね、電解質溶液（ヨウ素40 mM、テトラプロピルアンモニウムヨーシド500 mM、エチレンカーボネート80 M、アセトニトリル20 M）を注入して色素増感太陽電池を作成した。この電着の光変換効率を表2に示す。

#### 【0052】

##### 実施例2

表1に記載の塗装条件でスプレー塗装した。スプレー塗装機から吐出される該

分散液粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0053】

次いで、150℃で30分加熱乾燥して12 $\mu$ mの酸化チタン膜を得た。

【0054】

得られた酸化チタン膜の付着性、膜引っ掻き強度を表2に示す。

【0055】

また、実施例1において、表1に記載の塗装条件以外は実施例1と同様にして色素増感太陽電池を作成した。この電着の光変換効率を表2に示す。

【0056】

比較例1

ナイフコータを用いてに塗布し、150℃で30分加熱乾燥して8 $\mu$ mの酸化チタン微粒子膜を得た。

【0057】

得られた酸化チタン膜の付着性、膜引っ掻き強度を表2に示す。

【0058】

比較例2

表1に記載の条件でスプレー塗装した。スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径を表1に示す。

【0059】

次いで、150℃で30分加熱乾燥して8 $\mu$ mの酸化チタン膜を得た。

【0060】

得られた酸化チタン膜の付着性、膜引っ掻き強度を表2に示す。

【0061】

試験方法:

光変換効率(%); 擬似太陽光照射(キセノンランプ)(JIS A. M. 1. 5、単位100mw/cm<sup>2</sup>)で測定した。

【0062】

付着性; PETに対する付着性が強く折り曲げても叩いても剥がれおちないものを○とし、PETに対する付着性が弱く弱く軽く折り曲げただけで剥がれ落ち

るものを×とした。

【0063】

膜引っ掻き強度(膜強度)；実施例及び比較例において基材としてPETに換えてガラス板を使用して酸化チタン膜を形成した以外は実施例及び比較例と同様にして酸化チタン膜を形成したものを試験用サンプルとして使用した。

【0064】

トライボギア、タイプ18L型、新東科学株式会社製)を使用して引掻針(サファイア針1.2mm)に垂直荷重0～100gをかけ移動速度600mm/minで移動距離100mmとした時の耐荷重(ガラス板が見えた時の荷重量)を測定した。数値が大きいほど耐傷性が良く、特に10以上が良い。

【0065】

【表1】

表1



	吐出量 [g/min]	霧化エア [kgf/cm <sup>2</sup> ] [kgf/cm <sup>2</sup> ]	スプレー数 [st]	ガン距離 [mm]	ドット径 [mm]	重ねドット径 [mm]	粒子径 [μm]	膜厚 [μm]
実施例 1	60	3.0	3	20	60	15	19.7	8
実施例 2	60	2.0	3	20	60	15	24.3	9
比較例 2	60	1.0	3	20	60	15	41.4	10

【0066】

【表2】

表 2

	変換効率 (%)	付着性	膜厚度 (μm)
実施例1	21	○	14.1
実施例2	16	○	12.6
比較例1	—	×	6.1
比較例2	—	×	7.3



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体膜の形成方法及び光電極を提供する。

【解決手段】 メタノール溶媒及び／又はエタノール溶媒中にチタン微粒子を分散した分散液である半導体微粒子分散液を基材表面にスプレー塗装し半導体膜を形成する方法であって、スプレー塗装機から吐出される該分散液粒子の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする半導体膜の形成方法及び得られた半導体膜を光活性、抗菌、親水、耐汚染、防曇、ガス分解性、脱臭、水処理又はエネルギー変換として用いることを特徴とする半導体膜及び透明高分子フィルム層、透明電極層、及び該半導体膜の形成方法で得られた半導体膜を含む積層体であることを特徴とする光電極。

【選択図】 なし

# 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-297385
受付番号	50201528649
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年10月11日

## <認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月10日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-297385

出願人履歴情報

識別番号

[000001409]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月 9日

新規登録

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

関西ペイント株式会社